

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03
#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 4 7 6 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 4 7 6 0 8]

出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

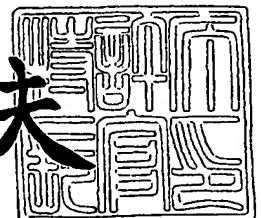
REC'D 06 NOV 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1020577
【提出日】 平成14年 8月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A61K 7/00
B01F 17/22
C07C233/47
C11D 1/10

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 山脇 幸男

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 北村 高雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規アシル基含有組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる 1 種または 2 種以上の m 個の官能基を有する化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物とを、水溶媒中および／または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させる (反応工程) ことを特徴とする一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法。

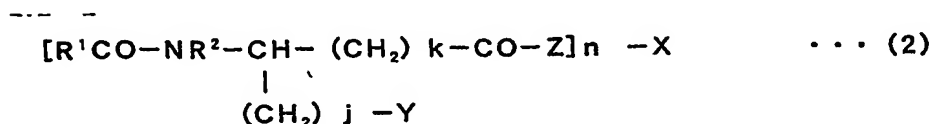
(一般式 (2) において、n 個の Z は X に置換した m 個 ($m \geq n$) の官能基に由来する結合部であり、それぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、X は前記官能基以外の置換基を有していてもよい分子量 100 万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであり、Z を介して X に付く n 個の一般式 (3) で表される置換基はそれぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、

R^1CO は炭素原子数 2 ～ 20 の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基を示し、 R^2 は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換していてもよい炭素原子数 1 ～ 3 の低級アルキル基を示し、Y はカルボキシル基またはそれらの塩を示し、j、k はそれぞれ独立に 0, 1, 2 のいずれかであり、かつ j、k は同時に 0 ではなく、n は 2 ～ 20 の整数を示す)。

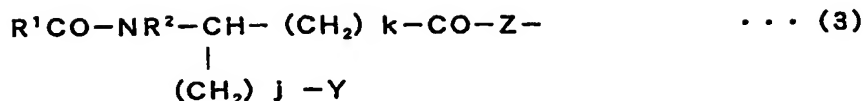
【化 1】



【化 2】



【化3】



【請求項2】 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、一般式(2)において、Xは前記官能基以外の置換基を有していてもよい炭素数1～40の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、一般式(2)において、 R^1CO は炭素原子数8～20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物が、分子内に前記官能基以外の置換基として、少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 下記の工程のいずれか、または両方を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のアシル基含有組成物の製造方法。

1) 上記の反応工程より得られた反応液を鉱酸でpHを1～6にすることにより有機層と水層とに分層しN-長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層を取得する工程(酸沈分層工程)。

2) 無機塩等の水溶性不純物を含有するアシル基含有組成物と、実質的に水およびターシャリーブタノールを主成分とする媒体との混合状態から、35℃～80℃の温度において、水層とアシル基含有組成物を含む有機層とに分層しアシル基

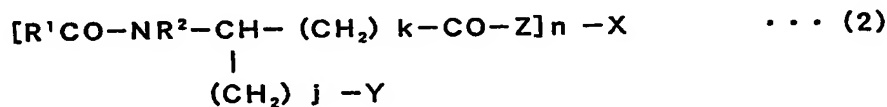
含有組成物中の不純物を除去する工程（水洗工程）。

【請求項6】 一般式（2）で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該組成物中のアシル化合物含有量が70重量%以上であり、該組成物の20重量%水溶液とした時の430nmおよび550nmにおける透過率がいずれも90%以上であることを特徴とするアシル基含有組成物。

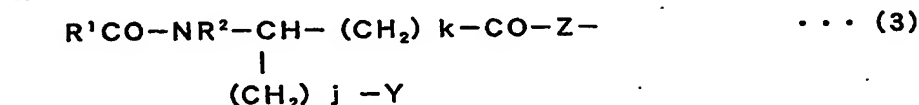
（一般式（2）において、n個のZはXに置換したm個（ $m \geq n$ ）の官能基に由来する結合部であり、それぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、Xは前記官能基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであり、Zを介してXに付くn個の一般式（3）で表される置換基はそれぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、

R^1CO は炭素原子数2～20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基を示し、 R^2 は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換していてもよい炭素原子数1～3の低級アルキル基を示し、Yはカルボキシル基またはそれらの塩を示し、j、kはそれぞれ独立に0、1、2のいずれかであり、かつj、kは同時に0ではなく、nは2～20の整数を示す）。

【化4】



【化5】



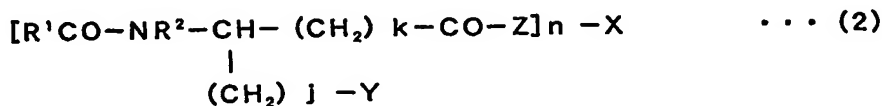
【請求項7】 一般式（2）で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該組成物中のアシル化合物含有量が70重量%以上であり、液体クロマトグラフィーを用いた205nmでの検出器による分析において、該アシル化合物より1分子脱水した脱水アシ

ル化合物の含有量がアシル化合物に対し 5 重量%以下であることを特徴とするアシル基含有組成物。

(式中、 R^1CO 、 R^2 、 j 、 k 、 n 、 X は請求項 6 に記載と同じ意味を示す。

)

【化 6】



【請求項 8】 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該アシル化合物より 1 分子脱水した脱水アシル化合物の含有量がアシル化合物に対し 5 重量%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のアシル基含有組成物。

【請求項 9】 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式 (2) において、 X は前記官能基以外の置換基を有していてもよい炭素数 0～40 の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであることを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

【請求項 10】 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式 (2) において、 R^1CO は炭素原子数 8～20 の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基であることを特徴とする請求項 6～9 のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

【請求項 11】 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式 (2) において、 X は少なくとも 1 個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする請求項 6～10 のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

【請求項 12】 請求項 6～11 のいずれかに記載されるアシル基含有組成物からなる界面活性剤組成物であって、該組成物中の解離基 1 等量に対して、対

イオンとして塩基性物質を 0.2～1.0 等量含有することを特徴とする界面活性剤組成物。

【請求項 13】 請求項 6～11 のいずれかに記載されるアシル基含有組成物からなる界面活性剤組成物水溶液であって、該水溶液の固形分が 0.01～99 重量%、かつ水溶液の pH が 4～13 であることを特徴とする請求項 12 に記載の界面活性剤組成物。

【請求項 14】 さらにその他の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の界面活性剤組成物。

【請求項 15】 一般式 (1) で表される N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる 1 種または 2 種以上の m 個の官能基を有する化合物とを、水および/または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させて得られる一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 6～11 のいずれかに記載のアシル基含有組成物または請求項 12～14 のいずれかに記載の界面活性剤組成物。

【請求項 16】 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、上記ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる 1 種または 2 種以上の、m 個の官能基を有する化合物が、分子内に前記官能基以外の置換基として、少なくとも 1 個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする請求項 15 に記載のアシル基含有組成物または界面活性剤組成物。

【請求項 17】 下記の工程のいずれか、または両方を経て得られることを特徴とする請求項 6～11 のいずれかに記載のアシル基含有組成物、または請求項 12～16 のいずれかに記載の界面活性剤組成物。

1) 上記の反応工程より得られた反応液を鉍酸で pH を 1～6 にすることにより有機層と水層とに分層し N-長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層を取得する工程（酸沈分層工程）。

2) 無機塩等の水溶性不純物を含有するアシル基含有組成物と、実質的に水およ

びターシャリーブタノールを主成分とする媒体との混合状態から、35℃～80℃の温度において、水層とアシル基含有組成物を含む有機層とに分層しアシル基含有組成物中の不純物を除去する工程（水洗工程）。

【請求項18】 請求項6～11のいずれかに記載のアシル基含有組成物、または請求項12～17のいずれかに記載の界面活性剤組成物の1種、または2種以上を含有することを特徴とする液体状、固体状またはゲル状配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高純度で着色等の少ないN-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体よりなるアシル基含有組成物、また該アシル基含有組成物よりなる低濃度で界面活性効果を示す界面活性剤組成物、およびその簡易な製造方法に関するものである。この界面活性剤組成物は、特に洗浄剤、および医薬部外品、化粧品など化粧品分野で利用できるアニオン界面活性剤である。

【0002】

【従来の技術】

従来より、洗浄剤、化粧品原料として有用な種々のアニオン性界面活性剤が知られている。界面活性剤に要求される性能としては、洗浄性、泡立ち等の界面活性性能に優れることは勿論のこと、最近では、消費者の要求の多様化や高級品志向に伴い、皮膚や眼粘膜等に対する刺激が少ないことに加え、製品に着色や濁りがないことや、皮膚などに好ましい感触を付与できることなどの効果が求められている。また、さらには環境への負荷という観点から、生分解性が良いこと、少量で界面活性効果のあることが望まれる傾向がより強くなっている。

【0003】

例えば、従来よりアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が使用されている。しかし、これらの多くは使用時において皮膚への刺激性が強いという問題点がある。安全性が高く、かつ生分解性に優れるものとしてアミノ酸系界面活性剤があり、例えばN-長鎖アシルアミノ酸塩またはその誘導体がある。しかしこの場合には、低濃度での界面活性等

や、製品の着色、低温における濁りといった点においては十分とはいえない。

従来、N-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体を得る方法として、特開昭50-2973号公報にN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とメントールとをP-トルエンスルホン酸を触媒としてトルオールやベンゾール中、100℃前後で溶解し反応させた後、中和、水洗、乾燥させて、N-アシルアミノ酸メントールエステルを得る方法が開示されている。しかし得られたN-長鎖アシル酸性メントールエステルは淡黄色に着色していると記載されているように、この方法では反応温度が高いため生成物の着色は免れないとともに、製造方法が中和、水洗、乾燥といった煩雑な操作を伴うなど工業的实施は困難である。また、ここで開示されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体化合物は本発明のアシル化合物とは異なる物である。

【0004】

特開2000-44554号公報では、特開昭50-2973号公報と同様にN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と水酸基またはアミノ基を有する化合物を反応させてN-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体からなる界面活性剤を得る方法が開示されている。この方法は、原料のいずれかの融点以上の温度でいずれかを液状として反応させるか、またはトルエン等の不活性溶媒中でいずれかを液状として反応させる方法である。しかしこの方法では、以下の点において不十分である。

【0005】

1) 両者を室温付近で無溶媒で当モル混合して反応させる記載があるが、この方法の場合には液の粘度が高いために十分に混合することができず、例えば混合物は粉状になってしまったりするように反応が十分に進行しないため収率が低く未反応物が残存してしまう、という問題点がある。こうした未反応物は、例えば製品を香粧品用途に用いた場合皮膚等への刺激物質となってしまうため除去が必要であるが、この除去法については何ら記載がない。

【0006】

2) また、トルエン等の不活性溶媒を用いて反応できるという記載があるが、例えば、N-ラウロイルグルタミン酸無水物とソルビトールのような糖類またはL-グルタミン酸のようなアミノ酸類とを反応させる場合には、こうした原料の溶

媒等への溶解性が低いため 100℃以上の温度に加熱した状態で固液の 2 相系で反応しなければならない。それゆえに副反応は免れず製品が著しく着色してしまうし、反応収率は低いため高純度の目的物を得ることは容易ではない。また、ここで開示される N-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体化合物もまた、本発明のアシル化合物とは異なる物である。

【0007】

本発明者らは、特開 2002-167313 号公報において分子内にヒドロキシ基、アミノ基、チオール基から選ばれる 1 種または 2 種以上の m 個の官能基を有する化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物と N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とを反応させて、N-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体からなる界面活性剤とその製造方法を開示している。この場合の反応方法も原料のいずれかの融点以上の温度で、または不活性溶媒を使用して反応する方法である。したがって、この方法においても、例えば N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とアミノ酸とを反応させる場合、アミノ酸は水以外の溶媒に溶解しにくいいため、従って反応を進行させるためには反応温度を高温しなければならなかった。それ故にアシル化合物収率が低く純度の高い目的物は得られにくく、副反応のためにどうしても避けられない副生物が生成し、このために得られた誘導体を中和して水溶液にした時に着色や濁りが著しかったり、安定性が悪かったりする、という問題があった。

【0008】

即ち、皮膚などへの刺激性が小さく、かつ低濃度でも十分な界面活性能を有する N-長鎖アシル酸性アミノ酸誘導体であるアシル基含有組成物からなるアニオン性界面活性剤であって、副生物を低減し水溶液にした時に着色や濁りを生じないアシル基含有組成物とそれからなる界面活性剤、また該アシル基含有組成物を高収率で得るための簡便な製造方法は未だないのが実状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、副生物を低減し水溶液にしたときに着色や濁りを生じないアシル基含有組成物とそれからなる界面活性剤と、それを得る簡易な製造方法を提供する

ことを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来技術の課題を克服すべく鋭意検討した結果、従来の方法で得られるアシル基含有組成物中には、目的生成物であるアシル化合物以外に副反応生成物が存在することを突き止めた。このような副生物は、上記のようにN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物とを縮合反応させる時に、先行技術にあるような無溶媒または非水系溶媒を用いて実施した場合に生成すること、さらに反応温度を上げるほどその傾向が高まること、またこの副生物の生成量の多いものほど、アシル基含有組成物を水溶液とした場合に着色や濁りの程度が大きいこと等を見出した。さらにこの副生物を質量解析すると、目的物であるアシル化合物より分子量が18小さいものであることが判明し、このことからこの副生物はアシル化合物より脱水した物であると推定される。ここでは、この副生物を脱水アシル化合物と定義して記述する。

【0011】

本発明者らは、さらに鋭意検討した結果、N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物とを反応させる場合において、無水物に対して不活性ではない水系での溶媒を用いた場合、即ち、水溶媒または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させた場合、上記のような脱水アシル化合物の生成を抑えられることを見出すとともに、かつ驚くべきことに、無水物を用いる反応に関わらずこのような水系媒体での反応方法にした場合、従来の条件に比し低温の条件で極めて効率よく目的物を高収率で得ることができることを見出した。

【0012】

さらに反応生成物であるアシル基含有組成物をターシャリーブタノールおよび水と混合すると、該混合液はある組成において水層とアシル基含有組成物を含む有機層とに分層すること、これによってアシル基含有組成物中に残存する未反応原料や塩類等の水溶性不純物を除去し高純度のアシル基含有組成物を製造できる

ことを見出すことにより、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は以下の通りである。

1. 一般式(1)で表されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物とを、水溶媒中および/または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させる(反応工程)ことを特徴とする一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法。

【0014】

(一般式(2)において、n個のZはXに置換したm個($m \geq n$)の官能基に由来する結合部であり、それぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、Xは前記官能基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであり、Zを介してXに付くn個の一般式(3)で表される置換基はそれぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、

R^1CO は炭素原子数2~20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基を示し、 R^2 は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換していてもよい炭素原子数1~3の低級アルキル基を示し、Yはカルボキシル基またはそれらの塩を示し、j、kはそれぞれ独立に0, 1, 2のいずれかであり、かつj、kは同時に0ではなく、nは2~20の整数を示す)。

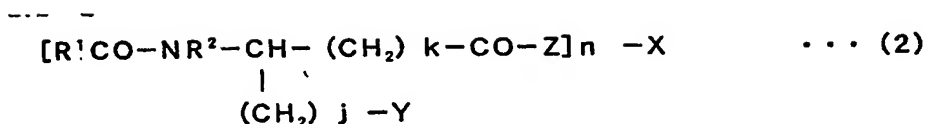
【0015】

【化7】



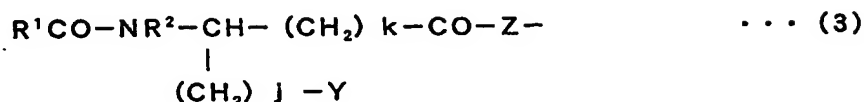
【0016】

【化8】



【0017】

【化9】



【0018】

2. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、一般式(2)において、Xは前記官能基以外の置換基を有していてもよい炭素数1~40の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであることを特徴とする1.に記載の製造方法。

【0019】

3. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、一般式(2)において、R¹COは炭素原子数8~20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基であることを特徴とする1. または2.に記載の製造方法。

【0020】

4. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法であって、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物が、分子内に前記官能基以外の置換基として、少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする1. ~ 3. のいずれかに記載の製造方法。

【0021】

5. 下記の工程のいずれか、または両方を含むことを特徴とする1. ~ 4. の

いずれかに記載のアシル基含有組成物の製造方法。

1) 上記の反応工程より得られた反応液を鉱酸で pH を 1～6 にすることにより有機層と水層とに分層し N-長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層を取得する工程（酸沈分層工程）。

2) 無機塩等の水溶性不純物を含有するアシル基含有組成物と、実質的に水およびターシャリーブタノールを主成分とする媒体との混合状態から、35℃～80℃の温度において、水層とアシル基含有組成物を含む有機層とに分層しアシル基含有組成物中の不純物を除去する工程（水洗工程）。

【0022】

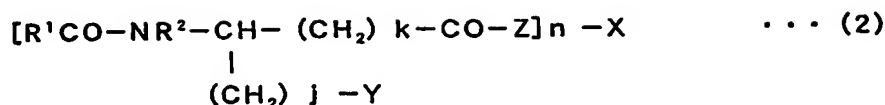
6. 一般式 (2) で表されるアシル化合物の少なくとも 1 種、または 2 種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該組成物中のアシル化合物含有量が 70 重量%以上であり、該組成物の 20 重量%水溶液とした時の 430 nm および 550 nm における透過率がいずれも 90%以上であることを特徴とするアシル基含有組成物。

（一般式 (2) において、 n 個の Z は X に置換した m 個 ($m \geq n$) の官能基に由来する結合部であり、それぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、 X は前記官能基以外の置換基を有していてもよい分子量 100 万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであり、 Z を介して X に付く n 個の一般式 (3) で表される置換基はそれぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよく、

R^1CO は炭素原子数 2～20 の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基を示し、 R^2 は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換していてもよい炭素原子数 1～3 の低級アルキル基を示し、 Y はカルボキシル基またはそれらの塩を示し、 j 、 k はそれぞれ独立に 0, 1, 2 のいずれかであり、かつ j 、 k は同時に 0 ではなく、 n は 2～20 の整数を示す）。

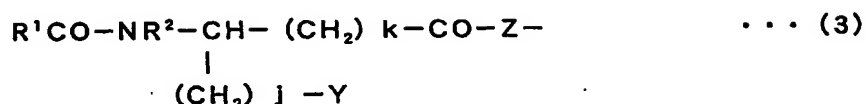
【0023】

【化10】



【0024】

【化11】



【0025】

7. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該有組成物中のアシル化合物含有量が70重量%以上であり、液体クロマトグラフィーを用いた205nmでの検出器による分析において、該アシル化合物より1分子脱水した脱水アシル化合物の含有量がアシル化合物に対し5重量%以下であることを特徴とするアシル基含有組成物。

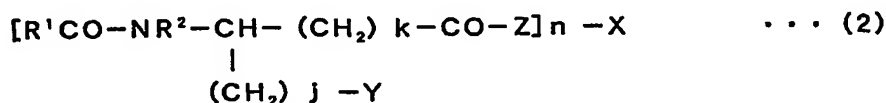
【0026】

(式中、 R^1CO 、 R^2 、 j 、 k 、 n 、 X は請求項6に記載と同じ意味を示す。

)

【0027】

【化12】



【0028】

8. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、該アシル化合物より1分子脱水した脱水アシル化合物の含有量がアシル化合物に対し5重量%以下であることを特徴とする6.に記載のアシル基含有組成物。

【0029】

9. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式(2)において、Xは前記官能基以外の置換基を有していてもよい炭素数0~40の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであることを特徴とする6.~8.のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

【0030】

10. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式(2)において、 R^1CO は炭素原子数8~20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導される長鎖アシル基であることを特徴とする6.~9.のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

11. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、一般式(2)において、Xは少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする6.~10.のいずれかに記載のアシル基含有組成物。

【0031】

12. 前記6.~11.のいずれかに記載のアシル基含有組成物からなる界面活性剤組成物であって、該組成物中の解離基1等量に対して、対イオンとして塩基性物質を0.2~1.0等量含有することを特徴とする界面活性剤組成物。

13. 前記6.~11.のいずれかに記載のアシル基含有組成物からなる界面活性剤組成物水溶液であって、該水溶液の固形分が0.01~99重量%、かつ水溶液のpHが4~13であることを特徴とする12.に記載の界面活性剤組成物。

【0032】

14. さらに、その他の界面活性剤を含むことを特徴とする12.または13.に記載の界面活性剤組成物。

15. 一般式(1)で表されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とヒドロキシ基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基

を有する化合物とを、水および／または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させて得られる一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種または2種以上を含有することを特徴とする6.～11.のいずれかに記載のアシル基含有組成物または12.～14.のいずれかに記載の界面活性剤組成物。

【0033】

16. 一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物であって、上記ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上の、m個の官能基を有する化合物が、分子内に前記官能基以外の置換基として、少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、またはそれらの塩を有することを特徴とする15.に記載のアシル基含有組成物または界面活性剤組成物。

【0034】

17. 下記の工程のいずれか、または両方を経て得られることを特徴とする6.～11.のいずれかに記載のアシル基含有組成物または12.～16.のいずれかに記載の界面活性剤組成物。

1) 上記の反応工程より得られた反応液を鉱酸でpHを1～6にすることにより有機層と水層とに分層しN-長鎖アシル酸性アミノ酸を含む有機層を取得する工程(酸沈分層工程)。

2) 無機塩等の水溶性不純物を含有するアシル基含有組成物と、実質的に水およびターシャリーブタノールを主成分とする媒体との混合状態から、35℃～80℃の温度において、水層とアシル基含有組成物を含む有機層とに分層しアシル基含有組成物中の不純物を除去する工程(水洗工程)。

18. 前記6.～11.のいずれかに記載のアシル基含有組成物の1種、または2種以上を含有することを特徴とする液体状、固体状またはゲル状配合物。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、特にその実施態様を中心に、詳細に説明する。

本発明でいうアシル基含有組成物とは、一般式(2)で示されるように分子中

に疎水基であるアシル基と親水基とをそれぞれ複数個ずつ有するアシル化合物よりなるものである。

一般式 (2) 中、 R^1CO で示されるアシル基は独立して、すなわち、それぞれ異なっても同一でもよく、炭素原子数 2 ~ 20 の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるものであれば何でも良く、直鎖、分岐、環状を問わない。

【0036】

例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸のような直鎖脂肪酸；

2-ブチル-5-メチルペンタン酸、2-イソブチル-5-メチルペンタン酸、ジメチルオクタン酸、ジメチルノナン酸、2-ブチル-5-メチルヘキサン酸、メチルウンデカン酸、ジメチルデカン酸、2-エチル-3-メチルノナン酸、2, 2-ジメチル-4-エチルオクタン酸、メチルドコサン酸、2-プロピル-3-メチルノナン酸、

【0037】

メチルトリデカン酸、ジメチルドデカン酸、2-ブチル-3-メチルノナン酸、メチルテトラデカン酸、エチルトリデカン酸、プロピルドデカン酸、ブチルウンデカン酸、ペンチルデカン酸、ヘキシルノナン酸、2-(3-メチルブチル)-3-メチルノナン酸、2-(2-メチルブチル)-3-メチルノナン酸、ブチルエチルノナン酸、

【0038】

メチルペンタデカン酸、エチルテトラデカン酸、プロピルトリデカン酸、ブチルドデカン酸、ペンチルウンデカン酸、ヘキシルデカン酸、ヘプチルノナン酸、ジメチルテトラデカン酸、ブチルペンチルヘプタン酸、トリメチルトリデカン酸、メチルヘキサデカン酸、エチルペンタデカン酸、プロピルテトラデカン酸、ブチルトリデカン酸、ペンチルドデカン酸、ヘキシルウンデカン酸、ヘプチルデカン酸、メチルヘプチルノナン酸、

【0039】

ジペンチルヘプタン酸、メチルヘプタデカン酸、エチルヘキサデカン酸、エチルヘキサデカン酸、プロピルペンタデカン酸、ブチルテトラデカン酸、ペンチルトリデカン酸、ヘキシルドデカン酸、ヘプチルウンデカン酸、オクチルデカン酸、ジメチルヘキサデカン酸、

メチルオクチルノナン酸、メチルオクタデカン酸、エチルヘプタデカン酸、ジメチルヘプタデカン酸、メチルオクチルデカン酸、メチルノナデカン酸、メチルノナデカン酸、ジメチルオクタデカン酸、ブチルヘプチルノナン酸のような分岐脂肪酸；

【0040】

オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、カプロレイン酸、ウンデシレン酸、リンデル酸、トウハク酸、ラウロレイン酸、トリデセン酸、ツズ酸、ミリストレイン酸、ペンタデセン酸、ヘキセデセン酸、パルミトレイン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、オレイン酸、ノナデセン酸、ゴンドイン酸のような直鎖モノエン酸；

メチルヘプテン酸、メチルノネン酸、メチルウンデセン酸、ジメチルデセン酸、メチルドデセン酸、メチルトリデセン酸、ジメチルドデセン酸、ジメチルトリデセン酸、メチルオクタデセン酸、ジメチルヘプタデセン酸、エチルオクタデセン酸のような分岐モノエン酸；

【0041】

リノール酸、リノエライジン酸、エレオステアリン酸、リノレン酸、リノレンエライジン酸、プソイドエレオステアリン酸、パリナリン酸、アラキドン酸のようなジまたはトリエン酸；

オクチン酸、ノニン酸、デシン酸、ウンデシン酸、ドデシン酸、トリデシン酸、テトラデシン酸、ペンタデシン酸、ヘプタデシン酸、オクタデシン酸、ノナデシン酸、ジメチルオクタデシン酸のようなアセチレン酸；

メチレンオクタデセン酸、メチレンオクタデカン酸、アレプロール酸、アレブレスチン酸、アレプリル酸、アレプリン酸、ヒドノカルプン酸、ショールムーグリ酸、ゴルリン酸、 α -シクロペンチル酸、 α -シクロヘキシル酸、 α -シクロペンチルエチル酸のような環状酸から誘導されるアシル基があげられる。

【0042】

また天然油脂から得られる脂肪酸由来のアシル基でも良く、上記の炭素原子数 2～20 の飽和または不飽和脂肪酸を 80% 以上含む混合脂肪酸由来のアシル基であれば良い。例えば、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、ツバキ油脂肪酸、菜種油脂肪酸、パーム核油脂肪酸等から誘導されるアシル基等が挙げられる。

【0043】

R^1CO の種類により界面活性能が変わることから、目的に応じてその種類を変えることができ、界面活性剤として用いる場合には、 R^1CO 中の炭素原子数が 8～20 のものが好ましい。また、分子中の R^1CO は、同一であるのが反応条件等からみても好ましい。

【0044】

一般式 (2) 中、 R^2 は水素であるか、またはヒドロキシル基またはカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等が置換していてもよい炭素原子数 1～3 の低級アルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシ (イソ) プロピル基、ジヒドロキシ (イソ) プロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基等が挙げられる。

一般式 (2) 中、 X に付く n 個の置換基 (式 (3)) は独立して、すなわち、それぞれ異なっても同一でもよい。また、式 (3) は、いわゆる酸性アミノ酸が N -アシル化されたものを示すものであり、それらは光学異性体例えば D -体、 L -体、ラセミ体であるかは問わない。

【0045】

酸性アミノ酸は、分子中に存在するカルボキシル基とアミノ基の数がそれぞれ 2 個と 1 個のモノアミノジカルボン酸であり、アミノ基は N -メチル基または N -エチル基でもかまわない。また光学異性体例えば D -体、 L -体、ラセミ体であるかは問わない。酸性アミノ酸としては、例えばグルタミン酸、アスパラギン

酸、ランチオニン、 β -メチルランチオニン、シスタチオニン、ジエンコール酸、フェリニン、アミノマロン酸、 β -オキシアスパラギン酸、 α -アミノ- α -メチルコハク酸、 β -オキシグルタミン酸、 γ -オキシグルタミン酸、 γ -メチルグルタミン酸、 γ -メチレングルタミン酸、 γ -メチルー γ -オキシグルタミン酸、 α -アミノアジピン酸、 α -アミノ- γ -オキシアジピン酸、 α -アミノピメリン酸、 α -アミノ- γ -オキシピメリン酸、 β -アミノピメリン酸、 α -アミノスベリン酸、 α -アミノセバシン酸、パントテン酸等が挙げられる。

【0046】

Xに付くn個の置換基(式(3))は、酸性アミノ酸がL-酸性アミノ酸分子である場合が、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が生分解性に優れることから好ましい。それらの中でも、置換基は同一である方が好ましい。

一般式(2)中、Xに付くn個のZは、Xに置換したm個($m \geq n$ 、かつ、2~20の整数)の官能基(ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基)に由来する結合部(-O-、-NR³-、-S-)であり、それぞれ独立で、すなわち、同一でも異なってもよい。ここで、R³は水素、または炭素原子数1~10のアルキル基またはアルケニル基またはアリール基またはアルキルアリール基である。Xに付くn個のZは、Xに置換したアミノ基に由来する結合部(-NR³-)とするのが好ましい。

【0047】

一般式(2)中、Xはヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上からなるm個の官能基を有する分子量100万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖であるスペーサーであり、Xは、前記ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基を有していてもよい。

一般式(2)中、Xは好ましくはヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上の官能基をm個有する分子量100万以下のm価の化合物の残基であって、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基を有していてもよい化合物残基である。ここで、m価の上記化合物は、m個の官能基に由来する結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体

、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

【0048】

このようなm価の化合物としては、例えば、セリン、トレオニン、システイン、シスチン、シスチンジスルホキシド、シスタチオニン、メチオニン、アルギニン、リジン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、オキシプロリン等のアミノ酸類；

アミノエタノール、アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、アミノプロパンジオール、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルアミノエタノール、アミノクレゾール、アミノナフトール、アミノナフトールスルホン酸、

アミノヒドロキシ安息香酸、アミノヒドロキシブタン酸、アミノフェノール、アミノフェネチルアルコール、グルコサミン等の分子内にアミノ基とヒドロキシル基を有する化合物類；

メルカプトエタノール、メルカプトフェノール、メルカプトプロパンジオール、グルコチオース等の分子内にチオール基とヒドロキシル基を有する化合物類；

アミノチオフェノール、アミノトリアゾールチオール等の分子内にチオール基とアミノ基を有する化合物類；が挙げられる。また、タンパク質やペプチド等、またはそれらを加水分解したもの等でも良い。

【0049】

Xはこのような化合物の残基の中でも、炭素数1～40の場合が好ましい、さらに好ましくは、Xは炭素数1～20である。さらには、Xが分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基として、少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等を含有する場合、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が弱酸性での溶解性に優れる点で好ましい。また、Xは天然に存在する型である場合の方が、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が生分解性に優れるという点で好ましい。

【0050】

また一般式(2)中、Xは好ましくはヒドロキシル基以外の置換基を有してい

てもよい分子量100万以下の m 価 ($m \geq n$) のポリヒドロキシル化合物残基である。ここで、 m 価のポリヒドロキシル化合物は、 m 個のエステル結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

このような m 価のポリヒドロキシル化合物としては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパングリオール、1, 3-プロパングリオール、1, 2-ブタングリオール、1, 3-ブタングリオール、1, 4-ブタングリオール、ペンタングリオール、1, 6-ヘキサングリオール、シクロヘキサングリオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタングリオール、

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタングリオール、イソプレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタングリオール、ソルバイト、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、

【0051】

ダイマージオール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、酒石酸、ジヒドロキシ酒石酸、メバロン酸、3, 4-ジヒドロキシけい皮酸、3, 4-ジヒドロキシヒドロけい皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシフェニルアラニン等およびこれらの各異性体等の2価ヒドロキシル化合物；

グリセリン、トリオキシイソブタン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、

2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリヒドロキシステアリン酸等の3価ポリヒドロキシル化合物；

【0052】

ペンタエリスリトール、エリスリトール、1, 2, 3, 4-ペンタンテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール、1, 2, 4, 5-ペンタンテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール、ジグリセリン、ソルビタン等の4価ポリヒドロキシル化合物；

アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の5価ポリヒドロキシル化合物；

ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価ポリヒドロキシル化合物；
またはこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

【0053】

また、糖類、例えばエリスロース、スレオース、エリスルロース等のテトロース；

リボース、アラビノース、キシロース、リクソース、キシルロース、リブロース等のペントース；アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、ギューロース、イドース、ガラクトース、タロース、フラクトース、ソルボース、プシコース、タガトース等のヘキソース等の単糖類；

マルトース、イソマルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、メリビオース、ラクトース、ツラノース、トレハロース、サッカロース、マンニトリオース、セロトリオース、ゲンチアノース、ラフィノース、メレチトース、セロテトロース、スタキオース等のオリゴ糖類が挙げられる。

【0054】

また、その他の糖類、例えばヘプトース、デオキシ糖、アミノ糖、チオ糖、セレノ糖、アルドン糖、ウロン酸、糖酸、ケトアルドン酸、アンヒドロ糖、不飽和糖、糖エステル、糖エーテル、グリコシド等の残基でもよく、デンプン、グリコーゲン、セルロース、キチン、キトサン等の多糖類またはそれらを加水分解したものである。

Xはこのような化合物の残基の中でも、炭素数1～40の場合が好ましい、さらに好ましくはXは炭素数1～20である。

【0055】

さらには、Xが、置換基として少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等を含む場合、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が弱酸性での溶解性に優れる点で好ましい。また、Xは天然に存在する型である場合の方が、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が生分解性に優れるという点で好ましい。

【0056】

また、一般式(2)中、Xは好ましくはアミノ基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下のm個のポリアミノ化合物残基である。ここで、m個のポリアミノ化合物は、m個の酸アミド結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

このようなm個のポリアミノ化合物としては、例えばN, N'-ジメチルヒドラジン、エチレンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノドデカン、ジアミノアジピン酸、ジアミノプロパン酸、ジアミノブタン酸およびこれらの各異性体等の脂肪族ジアミン類；

【0057】

ジエチレントリアミン、トリアミノヘキサン、トリアミノドデカン、1, 8-ジアミノ-4-アミノメチル-オクタン、2, 6-ジアミノカプリン酸-2-アミノエチルエステル、1, 3, 6-トリアミノヘキサン、1, 6, 11-トリアミノウンデカン、ジ(アミノエチル)アミンおよびこれらの各異性体等の脂肪族トリアミン類；

ジアミノシクロブタン、ジアミノシクロヘキサン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン、トリアミノシクロヘキサン等の脂環族ポリアミン類；

ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノ安息香酸、ジアミノアントラキノン、ジアミノベンゼンスルホン酸、ジアミノ安息香酸、およびこれらの各異性体等の芳香族ポリアミン類；

ジアミノキシレン、ジ（アミノメチル）ベンゼン、ジ（アミノメチル）ピリジン、ジ（アミノメチル）ナフタレン、およびこれらの各異性体等の芳香脂肪族ポリアミン類；

ジアミノヒドロキシプロパンおよびこれらの各異性体等のヒドロキシル基が置換したポリアミン類等が挙げられる。

Xはこのような化合物の残基の中でも、炭素数1～40の場合が好ましい、さらに好ましくはXは炭素数1～20である。

【0058】

さらには、Xが置換基として少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等を含有する場合、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が弱酸性での溶解性に優れる点で好ましい。また、Xは天然に存在する型である場合の方が、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が生分解性に優れるという点で好ましい。

【0059】

また一般式（2）中、Xは好ましくはチオール基以外の置換基を有していてもよい分子量100万以下のm価のポリチオール化合物残基である。ここで、m価のポリチオール化合物は、m個のチオエステル結合を作りうることを意味する。それらは光学異性体例えばD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

このようなm価のポリチオール化合物としては、例えば、ジチオエチレングリコール、ジチオエリトリトール、ジチオトレイトール等のジチオール化合物類等が挙げられる。Xはこのような化合物の残基の中でも、炭素数1～40の場合が好ましい、さらに好ましくはXは炭素数1～20である。

【0060】

さらには、Xが置換基として1～10個のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩等を含有する場合、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が弱酸性での溶解性に優れる点で好ましい。また、Xは天然に存在する型である場合の方が、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が生分解性に優れる

という点で好ましい。

【0061】

一般式(2)中、Yで示されるカルボキシ基、およびX中に含まれるカルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等は、種々の塩基性物質との間に塩を形成し得る。

かかる塩としては、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、塩基性アミノ酸塩等が挙げられ、具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等の金属、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の有機アミン、アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸等から任意に選ばれる1種または2種以上との塩である。これらの中でも、ナトリウム塩、カリウム塩、有機アミン塩、塩基性アミノ酸塩が好ましい。

【0062】

本発明の製造方法における反応工程は、N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と分子内にヒドロキシ基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物とを、水および/または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させる工程である。従来法の無溶媒またはトルエン等の不活性溶媒中で反応させる方法に比し、水および/または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させる本方法には次のような効果がある。

【0063】

1) 一般式(2)で示すアシル化合物は、溶媒に対する溶解性が低かったり融点が高かったりするために、従来法のような無溶媒や有機溶媒中での反応では、反応途中において析出したりするため、どうしても反応温度を100℃付近あるいはそれ以上まで高く設定しなければならなかった。そうして得られたアシル化合物からなるアシル基含有組成物は該組成物に対するアシル化合物含有量(アシル化合物純度)も低く、副生物のために黄色に着色していたり、また水溶液にしたときに濁りを生じたりする欠点を有している。我々は、特に副生物として、アシル化合物から脱水した副生物(脱水アシル化合物)が存在することを確認した

。このものは、生成物中から除去困難な化合物である。

【0064】

一方、本発明の製造方法では従来法と異なり、例えば原料がアミノ酸類や糖類のような水以外の溶媒に難溶である化合物であっても、また生成物のアシル化合物も、室温付近あるいはそれ以下の温度での反応条件下において反応溶媒に溶解するため、反応液は反応終了時まで均一状態を保つことができる。あしたがって、温和な条件での反応が可能なので副反応が抑えられ、結果として高純度のアシル基含有組成物を得ることができる。特に、従来の方法で避けられなかった脱水アシル化合物の副生を極めて微少に抑えることが可能である。

【0065】

2) 酸沈・水洗により無機塩類等の水溶性不純物を除去でき、極めて強熱残分の少ないものが得られる。

本発明に用いる一般式(1)で表せるN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物は、直鎖、分岐、環状を問わない炭素原子数2~20の飽和または不飽和の脂肪酸残基で酸性アミノ酸がアシル化されたもので、アミノ基はN-メチル体、N-エチル体であってもかまわない。また光学異性体すなわちD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

【0066】

例えば、N-長鎖アシルグルタミン酸、アスパラギン酸、ランチオニン、 β -メチルランチオニン、シスタチオニン、ジエンコール酸、フェリニン、アミノマロン酸、 β -オキシアスパラギン酸、 α -アミノ- α -メチルコハク酸、 β -オキシグルタミン酸、 γ -オキシグルタミン酸、 γ -メチルグルタミン酸、 γ -メチレングルタミン酸、

【0067】

γ -メチル- γ -オキシグルタミン酸、 α -アミノアジピン酸、 α -アミノ- γ -オキシアジピン酸、 α -アミノピメリン酸、 α -アミノ- γ -オキシピメリン酸、 β -アミノピメリン酸、 α -アミノスベリン酸、 α -アミノセバシン酸、パントテン酸等である。これらの中でも、酸性アミノ酸がL-酸性アミノ酸である場合が、得られる本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤

の生分解性が特に優れることから好ましい。またN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物は、一般的な合成法により容易に得ることができる。例えば、無水酢酸のような無水カルボン酸とN-長鎖アシル酸性アミノ酸とを反応させて、得られた反応液を晶析・ろ過・乾燥して得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物の粗結晶でもそのまま本発明に適用できる。一般式(1)の R^1CO の種類により生成物の界面活性能が変わることから、目的に応じてその種類を変えることができ、界面活性剤として用いる場合には、 R^1CO 中の炭素原子数が8~20のものが好ましい。

【0068】

本発明の製造方法における反応工程は例えば、水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物とN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とを、水溶媒または水と有機溶媒との混合溶媒中で混合攪拌することにより実施することができる。ここでは、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物が反応条件において、反応溶媒に溶解していることが重要である。

【0069】

従来の方法でアミノ酸や糖類をN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と反応させる場合には、適当な溶媒がないためにこういった原料を液中に分散させた状態で反応させなければならず、したがって反応温度を上げるなど反応条件を厳しくせざるを得なかったが、反応媒体を水系とする本発明の方法においては、非常に温和な条件で反応を実施することが可能である。

水と有機溶媒との混合比は、100/0~1/99(重量比)の範囲で使用できる。有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ジオキサン、ターシャリーブタノール等の溶媒を用いることができる。この時、混合溶媒の状態は均一相でもよいし、析出等がない限り2相等の不均一相でもよい。

【0070】

本発明の製造方法における反応工程では、反応温度は特に限定されないが、一

一般的に言えることは、反応温度が低いほどN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物の加水分解物の生成比率は少なくなるので有利である。またあまり低温にすると、反応液が高粘度化または固化したりして混合不能になったり、反応速度が著しく遅くなってしまうので、このような事態にならない範囲で反応温度を設定すべきである。反応中経時的に反応温度を変化させても良い。通常反応温度は-5~100℃の範囲、好ましくは0~60℃の範囲、さらに好ましくは5~40℃の範囲である。

【0071】

本発明の製造方法における反応工程における仕込み濃度は特に限定されないが、反応中攪拌混合が可能な程度の仕込み濃度にすべきである。好ましくは、固形分濃度として0.1~50重量%である。

本発明の製造方法における反応工程では、反応液のpH範囲を4~14に維持して反応するのがよい。使用されるアルカリ物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の無機塩基等があげられる。pHが4を下回ると例えば、N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物の加水分解による副生成物が増え、pHが14を越えても実質的に不利な点は発生しないが、必要以上のアルカリ量、およびそれに応じて次工程で消費する酸の量が増えるため資源浪費の観点から反応液のpHは4~14が好ましい。

【0072】

本発明の製造方法における反応工程の反応形態は、攪拌槽で所定量の原料の水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物と溶媒とN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物を全部仕込んだ後、pH範囲を維持するためにアルカリを供給する回分方式でも良いし、水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物と溶媒を仕込んだ後、N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物を連続的に供給しながら、pH範囲を維持するために同時にアルカリを供給する半回分方式でも良いし、反応溶媒を仕込んだ後、水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物とN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物とを同時に連続供給する方式でも良く、所定量を反応させた後攪拌槽内の液

を次工程の酸沈分層工程に付する。攪拌槽内にN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物を供給する際、粉体または固体として投入しても良いし、あるいはこれを溶解する不活性有機溶媒に溶解して供給するようにしても良いし、不活性有機溶媒等にスラリーとして分散させた状態で供給してもよい。

【0073】

本発明の製造方法における反応工程で用いる水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物としては、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上からなるm個の官能基を有する分子量100万以下の直鎖または分枝鎖または環状鎖または芳香族炭化水素鎖を有する化合物であり、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基を有していてもよい。このような化合物として、例えば、上記Xのような化合物残基を有する化合物で例示するような化合物を用いることができる。水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物として好ましくは、炭素数1～40の化合物である。また、分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基以外の置換基として、少なくとも1個以上のそれぞれ独立なカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基またはそれらの塩を有する場合、本発明のアシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤が弱酸性での溶解性に優れる点で好ましい。

【0074】

本発明の製造方法における反応工程において、N-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物との反応モル比は、無水物に対する水酸基、チオール基、アミノ基のモル比には特に制限はないが、通常0.1～10倍（対無水物）が好ましい。目的にもよるが、できるだけ高純度のアシル基含有組成物を得る場合には、好ましくは0.8倍～5倍の範囲で反応を実施するのが好ましい。モル比が0.8倍より少ないと、無水物が加水分解してN-長鎖アシル酸性アミノ酸が生成する比率が増える傾向があり、一方5倍より多いと水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物が未反応として残存する量が増える傾向があ

る。さらに好ましくは、モル比が0.9～2倍の範囲である。

【0075】

本発明の製造方法において酸沈分層工程を採用する場合は、上記反応工程で得られる反応液を塩酸、硫酸のような鉱酸でpHを1～6の範囲にすることにより有機層と水層の二層に分離してアシル基含有組成物を含有する有機層を取得する。反応液は、生成したアシル基含有組成物の一部または全部がアルカリ塩の形で存在している。これに鉱酸を加えることでアシル基含有組成物中のカルボキシル基の一部もしくは全部をフリーの酸にすることで有機層と水層とに分層するものである。この工程において、水溶性不純物である無機塩類、未反応の水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物は水層へ移行しアシル基含有組成物中より除去される。

【0076】

酸沈分層工程においては、有機溶媒が存在していてもなくてもかまわないが、存在する方が分層が容易に起こりやすいので、有機溶媒存在下で実施する方がよい。例えば、反応工程で水溶媒のみで反応を実施した場合、酸沈分層工程において有機溶媒を添加する。酸沈分層時における有機溶媒の含量は、任意に決められるが混合液中0.01～99重量%が好ましい。

酸沈分層時に用いる有機溶媒は、前記反応工程で有機溶媒を用いた場合それをそのまま用いることができるが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等も用いることも可能である。また、これらの溶媒の2種以上を併用することも可能である。以下ではこの中でも好ましい親水性有機溶媒としてターシャリーブタノール単独を用いた系で詳述する。

【0077】

酸沈分層時のpHによって、カルボキシル基の解離状態が変わり分層状態、即ち有機層と水層との重量比や無機塩類の除去性がやや変わるため、上記pH範囲でもpH1～3で実施することがより好ましく、さらに好ましくはpH1～2.5で実施する。

酸沈分層温度は35℃～親水性有機溶媒の沸点、例えば親水性有機溶媒がター

シャリープタノールであれば80℃が好ましい。より好ましくは40～70℃である。35℃より低い温度では分層平衡に達するまでの時間が長くなったり、平衡に達しても有機層中にかなりの量の無機塩が残存したり、N-長鎖アシル酸性アミノ酸の種類やその液中濃度によっては分層しない場合があるからである。水／ターシャリープタノールの共沸組成の常圧における沸点が80℃近傍にあるので、80℃を越すと沸騰が起こりやすく不利である。

【0078】

また、反応精製系から回収されたターシャリープタノールも精製することなしに使うことができる。反応時における水／ターシャリープタノール溶媒混合比は85／15～20／80（容量比）の範囲が好ましい。本発明の製造法に用いられるターシャリープタノールは高純度である必要はなく、水との共沸によって得られるような水含有品でもかまわない。

本発明の製造方法において水洗工程を採用する場合は、酸沈分層工程で除去しきれなかった不純物の除去を目的とするもので、具体的には、アシル基含有組成物、ターシャリープタノールおよび水を有機層と水層とに分層するような組成にて混合し、液液抽出によりアシル基含有組成物を含む有機層中の水溶性不純物、主に無機塩類や未反応の水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物を水層中に移行させることを行う。

【0079】

本発明者等は、本発明のアシル基含有組成物／ターシャリープタノール／水の組成が所定範囲内になるように調整しさえすればアシル基含有組成物を含有する有機層と水層とに分層すること、これによって有機層中の無機塩類や未反応の水酸基、チオール基、アミノ基を有する化合物を除去できることを見出した。具体的には、酸沈分層で得られた有機相に対して、水および／またはターシャリープタノールを前記の分相が起こる組成になるように添加することにより、または、無機塩等の不純物を多く含むアシル基含有組成物にターシャリープタノールおよび／または水を添加することにより系が分相し、有機層中の無機塩類等を除去できる。

【0080】

本発明の製造法においては、分層平衡に達する時間は分層領域においてターシャリーブタノール濃度が多いほど短くなるので分層が実施可能な範囲でターシャリーブタノール濃度を多くするのは好ましい。

本発明の製造法において水洗工程を採用する場合、水洗温度は35～80℃、好ましくは40～70℃である。35℃より低い温度では分層平衡に達するまでの時間が長くなったり、平衡に達しても有機層中にかなりの量の無機塩が残存したり、アシル基含有組成物の種類や液中濃度によっては全く分層しない場合があるからである。ターシャリーブタノール／水の共沸組成の沸点が80℃近傍にあり80℃を越すと沸騰が起こるため加圧下での分層が必要となり、特別な装置が必要となり不利である。

【0081】

このようにして分層した後の無機塩等の水溶性不純物の低減された有機層からアシル基含有組成物を取り出すには、例えばターシャリーブタノールを蒸留分離によって除去するか、または有機層を酸性化・冷却して晶析させた後ろ過分離する等によって除去すれば良い。

このような方法により、非常に着色度の低いアシル基含有組成物が高純度で取得することができる。

【0082】

これらの方法で得られるアシル基含有組成物より、適宜精製手段により一般式(2)で示されるアシル化合物を単離することができる。

本発明のアシル基含有組成物は、組成物中におけるアシル化合物純度が70重量%以上のものである。この純度が少ないと、界面活性剤としての効率が低下したり、またその他、本発明のアシル基含有組成物の物性的特徴を損なうことがある。好ましくは、アシル化合物純度は85重量%以上である。

【0083】

本発明のアシル基含有組成物は、アシル化合物からの脱水アシル化合物生成物含量が極めて微量であり、その含量は高速液体クロマトグラフィーを用いた205nmでの検出器による分析において、該アシル化合物に対して面積比で好ましくは5%以下である。この脱水アシル化合物はアシル化合物との分離が極めて困

難であり、一旦この脱水アシル化合物が生成すると、精製によりそれを完全に除去するのは非常に困難である。この脱水アシル化合物の含量が少ないほど、アシル基含有組成物を水溶液とした時に、水溶液の濁りや着色が少ないことから、その含量はより好ましくは3%以下である。さらに好ましくは1%以下とする。

【0084】

本発明のアシル基含有組成物は、該組成物を例えば水酸化ナトリウムを用いて中和して20重量%の水溶液とした時に、430nmおよび550nmにおける透過率がいずれも90%以上であることが好ましい。水溶液に濁りや着色を発生させないためにいずれかの透過率が90%以上であることが好ましい。より好ましくは95%以上である。

本発明の界面活性剤はアシル基含有組成物を塩基性物質で中和することによって得られ、塩基性物質による中和率を調整することにより広範囲のpH域で 사용할ことができる。好ましくは、該組成物中の解離基1等量のうち、0.3～1.0等量が中和される状態（中和度0.3～1.0）で使うことが良い。

【0085】

本発明の界面活性剤は、そのままでも用途に応じて界面活性剤等として用いることができるが、水溶液の状態としても用いることができる。組成物の性状によっては常温で固体としての取り扱いが困難な場合もあり、この場合には水溶液として取り扱うことが好ましい。

本発明の界面活性剤を含有する水溶液は、アシル基含有組成物と塩基性物質との間に塩を形成させることで（中和）調製でき、この時の中和率を調整することにより広範囲のpH域で 사용할ことができる。例えば、該アシル基含有組成物を含む水溶液はpH3～12で利用できる。好ましくは、該水溶液のpHを4.5～11に調整する。このように調製された水溶液は、皮膚などへの刺激性が小さく、かつ低濃度でも非常に優れた界面活性能を有する界面活性剤水溶液である。

【0086】

本発明の界面活性剤水溶液における、アシル基含有組成物の含有量は特に限定されず、その用途に応じて0.01～99wt%、好ましくは0.01～50wt%

t %の界面活性を有する濃度範囲内で使用することができる。

また、このアシル基含有組成物を含有する水溶液中に、さらにその他の界面活性剤、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を適宜含有しても良い。中でも該水溶液中にアニオン性界面活性剤としてN-長鎖アシルアミノ酸型界面活性剤を含有したものが好ましく、該水溶液中に(A)アシル基含有組成物と、(B)N-長鎖アシルアミノ酸型界面活性剤とを、(A)/(B)の質量比で1/100~100/1の組成で含有するものは皮膚などへの刺激性が小さく、かつ低濃度でも非常に優れた界面活性剤水溶液である。

【0087】

本発明でいうN-長鎖アシルアミノ酸とは、アミノ酸のアミノ基に、炭素数8~20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるアシル基を導入したものである。N-長鎖アシルアミノ酸中のアミノ酸残基は α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸や ω -アミノ酸等各種アミノ酸であり、アミノ基はN-メチル体、N-エチル体であってもかまわない。また光学異性体すなわちD-体、L-体、ラセミ体であるかは問わない。

【0088】

例えばグルタミン酸、アスパラギン酸、グリシン、アラニン、ランチオニン、 β -メチルランチオニン、シスタチオニン、ジエンコール酸、フェリニン、アミノマロン酸、 β -オキシアスパラギン酸、 α -アミノ- α -メチルコハク酸、 β -オキシグルタミン酸、 γ -オキシグルタミン酸、 γ -メチルグルタミン酸、 γ -メチレングルタミン酸、 γ -メチル- γ -オキシグルタミン酸、 α -アミノアジピン酸、 α , α' -ジアミノアジピン酸、 β , β' -ジアミノアジピン酸、 α -アミノ- γ -オキシアジピン酸、 α -アミノピメリン酸、 α -アミノ- γ -オキシピメリン酸、 β -アミノピメリン酸、 α -アミノスベリン酸、 α -アミノセバシン酸、パントテン酸である。

【0089】

アシル基としては、炭素原子数8~20の飽和または不飽和の脂肪酸から誘導されるものであれば何でも良く、直鎖、分岐、環状を問わない。N-長鎖アシル

アミノ酸がN-長鎖アシル-L-アミノ酸であることが生分解性の点から好ましい。

【0090】

本発明の界面活性剤およびその水溶液の用途の代表例としては、例えば工業用洗浄剤及び処理剤原料、家庭用(衣料、台所、住居、食器等)洗剤原料、香粧品原料、食品用、医薬品用、乳化(重合)用、農薬用、繊維加工用(精練剤、染色助剤、柔軟剤、撥水剤)、防汚加工剤、コンクリート用混和剤、印刷インキ用、潤滑油用、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、分散剤、脱墨剤等を挙げることが出来る。

【0091】

これらの用途は、本発明品の特徴の一つである製品着色度の低さ、皮膚などへの低刺激性、および低濃度での界面活性性能、生分解性による低環境負荷を活かした有用な用途と言える。これらの用途に使用される場合、本発明品は用途に応じて配合組成物(洗浄剤組成物、または香粧品組成物等)として調製されるが、配合組成物中における本発明品の配合量は特に限定されず、その用途に応じて0.01~99wt%、好ましくは0.01~50wt%の範囲で使用する事ができる。また、本発明のアシル基含有組成物は塩基性物質による中和率を調整することにより例えばpH3~12の広範囲のpH域で使用する事ができ、好ましくは該組成物のpH4.5~11で使用できる。好ましくは、本発明の界面活性剤およびその水溶液は香粧品原料として使用される。

【0092】

本発明に於ける香粧品とは、薬事法に言う医薬部外品および化粧品の総称であり、具体的には、医薬部外品としては口中清涼剤、腋臭防止剤、てんか粉類、養毛剤、除毛剤、染毛剤、パーマネントウェーブ用剤、浴用剤、薬用化粧品、薬用歯磨き類などを列挙することができ、

化粧品としては、化粧石鹸、洗顔料(クリーム・ペースト状、液・ジェル状、顆粒・粉末状、エアゾール使用など)、シャンプー、リンスなどの清浄用化粧品

；
染毛料、ヘアトリートメント剤(クリーム状、ミスト状、オイル状、ジェル状その他の形態の物および枝毛コート剤を含む)、ヘアセット剤(髪油、セットロ

ーション、カーラーローション、ポマード、チック、びんつけ油、ヘアスプレー、ヘアミスト、ヘアリキッド、ヘアフォーム、ヘアジェル、ウォーターグリース)などの頭髪用化粧品;

【0093】

一般クリーム、乳液(クレンジングクリーム、コールドクリーム、バニシングクリーム、ハンドクリームなど)、ひげ剃り用クリーム(アフターシェービングクリーム、シェービングクリームなど)、化粧水(ハンドローション、一般化粧水など)、オーデコロン、ひげ剃り用ローション(アフターシェービングローション、シェービングローションなど)、化粧油、パックなどの基礎化粧品;

おしろい(クリームおしろい、固形おしろい、粉おしろい、タルカムパウダー、練りおしろい、ベビーパウダー、ボディパウダー、水おしろいなど)、パウダー、ファンデーション(クリーム状、液状、固形など)、ほお紅、まゆずみ、アイクリーム、アイシャドウマスカラなどのメイクアップ化粧品;

【0094】

一般香水、練り香水、粉末香水などの香水類;

ゲルタイプ、液体タイプ、陶器タイプ等の芳香剤、消臭剤、脱臭剤;

日焼け・日焼け止めクリーム、日焼け・日焼け止めローション、日焼け・日焼け止めオイルなどの日焼け・日焼け止め化粧品;

爪クリーム、エナメル、エナメル除去液などの爪化粧品;

アイライナー化粧品;

口紅、リップクリームなどの口唇化粧品;

歯磨きなどの口腔化粧品;

バスソルト、バスオイル、バブルバスなどの浴用化粧品などを列挙することができる。中でも、本発明品は上記に言う清浄用化粧品、頭髪用化粧品、基礎化粧品に使われることが多く、分けても清浄用化粧品での使用に最適である。

【0095】

また、本発明品は通常香粧品に用いられる各種の基材と併用することができる。

具体的には、脂肪酸塩(石鹸)、アルキル硫酸エステル塩(AS)、ポリオキ

シエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩 (AES)、アルファオレフィン
スルホン酸塩 (AOS)、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレン
スルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩 (SAS)、ジアルキルスルホコハク酸塩
、アルファスルホン化脂肪酸塩、

N-長鎖アシルアミノ酸塩、N-アシル-N-メチルタウリン塩、硫酸化油脂
、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフ
ェニルエーテルリン酸塩、ナフタリンスルフォン酸塩ホルマリン縮合物などのア
ニオン性界面活性剤；

【0096】

アルキルベタイン類、アルキルアミドベタイン類、アルキルスルホベタイン類
、イミダゾリニウムベタイン類などの両性界面活性剤；

脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアミンオキサイド、ポリオキシエチレン
アルキルエーテル (AE)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポ
リオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキ
シプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエ
ーテル、

多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪
酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エ
ステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン
、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルなどのノニオン性界面活性剤；

第1～第3級脂肪アミン塩、塩化アルキルアンモニウム塩、テトラアルキルア
ンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩
、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩、ジアルキルモルフォリニウム
塩などのカチオン性界面活性剤；

アルギン酸ナトリウム、デンプン誘導体、トラガントゴムなどの高分子界面活
性剤；

【0097】

レシチン、ラノリン、コレステロール、サポニンなどの天然界面活性剤；

アボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、椿油、パーシク油、ひまし油、ミソ油、綿実油、モクロウ、ヤシ油、卵黄油、パーム油、パーム核油、合成トリグリセライド、ホホバ油等の油脂；流動パラフィン、ワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、イソパラフィン等の炭化水素；

ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナバロウ、キャンデリラロウおよびその誘導体等のロウ；

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸等の高級脂肪酸；

ラウリルアルコール、セタノール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール等の高級アルコール；

【 0 0 9 8 】

ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル等のその他のエステル油；金属石鹸、ストレートシリコーン油、変成シリコーン油等のシリコーン類等の揮発性および不揮発性の油分；

グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、1，3-ブタンジオール、プロパンジオール、ポリエチレングリコールなどのポリオール類；

トリメチルグリシン、ソルビトール、ラフィノース、ピロリドンカルボン酸塩類、乳酸塩類、ヒアルロン酸塩類、セラミド類などの保湿剤；

ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン、

アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリア

クリル酸塩、グアーガム、ローカストベングム、クインスシード、カラギーナン、ガラクトン、

【0099】

アラビアガム、ペクチン、マンナン、デンプン、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、ヒアルロン酸、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、両性メタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、シリコーンレジン等の水溶性および油溶性高分子；

ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルメチルグリコシド、テトラデセンシルホン酸塩等の増粘、増泡成分；

エチレンジアミン四酢酸およびその塩類、ヒドロキシエチレンジアミン3酢酸およびその塩類、リン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルコン酸、ポリリン酸塩類、メタリン酸塩、ヒノキチール類などの金属イオン封鎖剤；

パラオキシ安息香酸エステル類、安息香酸およびその塩類、フェノキシエタノール、ヒノキチール等の防腐剤；

クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸等のpH調整剤；

【0100】

その他トリクロロールカルバニリド、サリチル酸、ジンクピリチオン、イソプロピルメチルフェノールなどのふけ・かゆみ防止剤；

ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、パラメトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体その他の紫外線吸収剤；

アルブチン、コウジ酸、アスコルビン酸、ヒノキチールおよびその誘導体などの美白剤；

センブリエキス、セファランチン、ビタミンEおよびその誘導体、ガンマーオリザノールなどの血行促進剤；

トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、カンタリスチンキ、ニコチン酸ベンジルエステルなどの局所刺激剤；

各種ビタミンやアミノ酸などの栄養剤；

女性ホルモン剤；

毛根賦活剤；

【0101】

グリチルレチン酸、グリチルリチン酸誘導体、アラントイン、アズレン、アミノカプロン酸、ヒドロコルチゾンなどの抗炎症剤；

酸化亜鉛、硫酸亜鉛、アラントインヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、スルホ石炭酸亜鉛、タンニン酸などの収斂剤；

メントール、カンフルなどの清涼剤；

抗ヒスタミン剤；

高分子シリコン、環状シリコン等のシリコン系物質、トコフェロール類、BHA、BHT、没食子酸、NDGAなどの酸化防止剤；

精製水等を含むことができる。

【0102】

特に、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンジオレイン酸メチルグルコシド、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、テトラデセンスルホン酸塩、ミリスチン酸塩類、ミリスチルジメチルアミンとの併用は粘度、起泡力を増加させる点で有用であり、また、各両イオン性界面活性剤との併用は刺激性を一層低減させるという点に於いてきわめて有用である。

【0103】

以下で、本発明を実施例等を用いてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例等により何ら限定させるものではない。

以下、実施例に従って本発明の方法を詳細に説明する。

本発明の実施例等で用いる評価手段などは以下の通りである。

(イ) アシル化合物、脱水アシル化合物の定量

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) にて、ODSカラムに、メタノール／水／リン酸系の溶離液で、紫外検出器 205 nm および示差屈折率検出器を用いて行った。

実施例中、遊離脂肪酸含有量は全てアシル化合物に対する重量％に換算して表示

した。

【0104】

評価基準を以下に示す。

(アシル基含有組成物純度の評価基準)

純度 85%以上 ◎

70%～85%未満 ○

70%未満 ×

(遊離脂肪酸含量の評価基準)

含量 3%超 ×

1%～3%以下 ○

1%未満 ◎

(脱水アシル化合物含量の評価基準)

含量 5%以上 ×

1%～5%未満 ○

1%未満 ◎

【0105】

(ロ) 透過率の測定

アシル基含有組成物を水酸化ナトリウムで中和した20重量%、pH8の水溶液を用いて光路長10mmのセルを用いて430nm、および550nmで透過率を測定する。

評価基準を以下に示す。

430nm、550nmいずれの透過率も95%以上 ◎

430nm、550nmいずれの透過率も90%～95%未満 ○

430nm、550nmいずれかまたは両方の透過率が90%未満 △

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0106】

【実施例1】

(反応工程)

L-リシン塩酸塩9.1g(0.05mol)を水57g中と混合した。この

液を 25%水酸化ナトリウム水溶液で pH 範囲を 10~11 に調整しながら、また反応温度を 5℃に維持しながら、攪拌下に N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物 31.1 g (0.1 mol) を 2 時間を要して添加し、反応を実施した。

【0107】

(酸沈分層工程)

さらに 30 分攪拌を続けた後、ターシャリーブタノールを液中濃度 20 重量%となるように添加した後、75%硫酸を滴下して液の pH 値を 2 に、また液の温度を 65℃に調整した。滴下終了後、攪拌を停止し、20 分間 65℃で静置すると有機層と水層とに分層し、これから有機層を分離した。

【0108】

(水洗工程)

分離した有機層にターシャリーブタノールおよび水を添加して、組成がアシル化合物/ターシャリーブタノール/水で 33/25/42 (各重量%) の混合液を調製し、温度を 65℃にして 20 分攪拌した。攪拌停止後、20 分間 65℃で静置すると有機層と水層とに分層した。得られた有機層に対して、同じ水洗操作をくり返した後、得られた有機層から溶媒を除去し、アシル基含有組成物 34.6 g を得た。この分析結果を表 1 に示す。

【0109】

【実施例 2】

実施例 1 において、反応工程における条件を、水を水とターシャリーブタノールの混合液 (ターシャリーブタノール濃度 20 wt%) とし、N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物を N-ラウロイル-D-グルタミン酸無水物とした以外は実施例 1 と同じ条件で実施し、アシル基含有組成物 33.8 g を得た。この分析結果を表 1 に示す。

【0110】

【実施例 3】

実施例 1 において、反応工程における条件を L-リシン塩酸塩とその量をオクタンジアミン 7.2 g とし、反応温度を 55℃、pH 範囲を 11~12 とした以外は実施例 1 と同じ条件で実施し、アシル基含有組成物 32.9 g を得た。これ

の分析結果を表 1 に示す。

【0111】

【実施例 4】

実施例 1 において、反応工程における条件を N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物とその量を N-ミリストイル-L-グルタミン酸無水物 3.39 g とし、反応温度を 15℃、pH 範囲を 12~13 とした以外は実施例 1 と同じ条件で実施し、アシル基含有組成物 37.1 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0112】

【実施例 5】

実施例 1 において、反応工程における条件を N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物とその量を N-ココイル-L-グルタミン酸無水物 3.11 g、L-リシン塩酸塩 9.1 g とその量を 6.0 g とした以外は実施例 1 と同じ条件で実施しアシル基含有組成物 30.7 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0113】

【実施例 6】

実施例 1 において、反応工程における条件を N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物とその量を N-パルミトイル-L-アスパラギン酸無水物 3.53 g、水を水とトルエンの混合液（トルエン濃度 30 wt %）、反応温度を 30℃とした以外は実施例 1 と同じ条件で実施しアシル基含有組成物 38.3 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0114】

【比較例 1】

特開平 2002-167313 号公報の実施例 9 と同様に、N-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物 31.1 g (0.1 mol) をトルエン 400 mL に加え、95℃で攪拌溶解し、これに 1,3-プロパンジアミン 3.7 g (0.05 mol) を 2 時間要して滴下して、滴下終了後 1 Hr 攪拌を続けた後、にトルエンを留去して、アシル基含有組成物 33.1 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0115】

【比較例 2】

比較例 1 で得たアシル基含有組成物を、特開平 2002-167313 号公報の実施例 9 と同様に、クロマト精製して、アシル基含有組成物 23.0 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0116】**【比較例 3】**

比較例 1 において、1, 3-プロパンジアミンとその量を L-リシン 7.3 g とした以外は、比較例 1 と同じ条件で実施して得たアシル基含有組成物を、比較例 2 と同じ条件でクロマト精製してアシル基含有組成物 25.0 g を得た。これの分析結果を表 1 に示す。

【0117】

【表1】

実施例	N-アシル酸性アミノ酸 無水物	反応物	反応溶媒	反応温度	反応時の pH	生成物純 度	脱水体含 量	20%水溶液 の透過率
実施例1	N-ラウロイル-L- グルタミン酸無水物	L-リジン塩酸塩	水	5°C	10-11	◎	◎	◎
実施例2	N-ラウロイル-D- グルタミン酸無水物	L-リジン塩酸塩	水/トリエタン	5°C	10-11	◎	◎	◎
実施例3	N-ラウロイル-L- グルタミン酸無水物	オクタジアミン	水	55°C	11-12	◎	◎	◎
実施例4	N-ミリスチル-L- グルタミン酸無水物	L-リジン塩酸塩	水	15°C	12-13	◎	◎	◎
実施例5	N-ヤシ油脂肪酸-L- グルタミン酸無水物	エチレンジアミン	水	5°C	10-11	◎	◎	◎
実施例6	N-パルミトイル-L- アスパラギン酸無水物	L-リジン塩酸塩	水/トルエン	30°C	10-11	◎	◎	◎
比較例1	N-ラウロイル-L- グルタミン酸無水物	1,3-プロパンジ アミン	トルエン	90°C	—	○	×	×
比較例2	N-ラウロイル-L- グルタミン酸無水物	1,3-プロパンジ アミン	アセトン	57°C	—	○	△	△
比較例3	N-ラウロイル-L- グルタミン酸無水物	L-リジン	トルエン	90°C	—	○	×	×

【0118】

【発明の効果】

本発明によれば、従来法に比べ次の利点がある。

本発明の製造法は簡易であるだけでなく、従来の製法では避けられなかった不純物の生成量を極めて低含量に低減でき、高純度のアシル基含有組成物が製造できる。さらに、香粧品原料として有用な水溶液にした時に着色や濁りを生じない

アシル基含有組成物またはそれからなる界面活性剤を提供できることは明らかである。

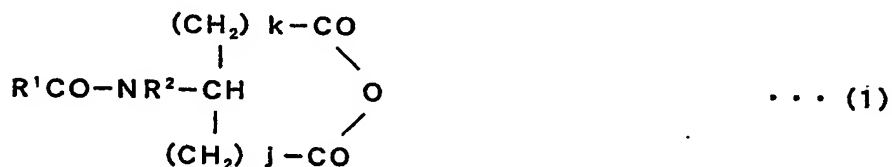
【書類名】 要約書

【要約】

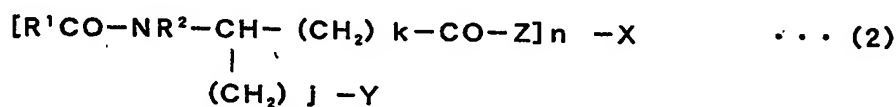
【課題】 副生物を低減し水溶液にしたときに着色や濁りを生じないアシル基含有組成物とそれからなる界面活性剤と、それを得る簡易な製造方法の提供。

【解決手段】 一般式(1)で表されるN-長鎖アシル酸性アミノ酸無水物と分子内にヒドロキシル基、アミノ基、チオール基から選ばれる1種または2種以上のm個の官能基を有する化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物とを、水溶媒中および／または水と有機溶媒との混合溶媒中で反応させる(反応工程)ことを特徴とする一般式(2)で表されるアシル化合物の少なくとも1種、または2種以上を含有するアシル基含有組成物の製造方法。

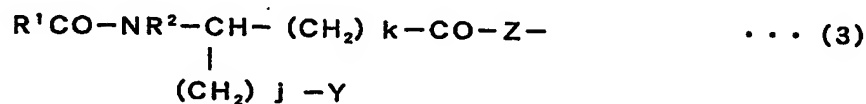
【化1】



【化2】



【化3】



【選択図】 選択図なし

特願 2002-247608

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

2001年 1月 4日

名称変更

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.